

COMPOSITE RESIN COMPOSITION, FLAME-RETARDING MATERIAL AND THEIR PRODUCTION

Patent Number: JP2001152030
Publication date: 2001-06-05
Inventor(s): TAKEDA KUNIHICO; NEMOTO TETSUYA; SHIMIZU YASUHISA; NAKAI TOSHIKI
Applicant(s): SHIBAURA INSTITUTE OF TECHNOLOGY
Requested Patent: JP2001152030
Application Number: JP19990340396 19991130
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L101/00; C08J3/20; C08K3/00; C08K3/34; C08K7/24; C08K7/26; C08K9/02
EC Classification:
Equivalents: JP3369137B2

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite resin composition capable of sufficiently developing the performance by improving the dispersion stability of additives and flame-retardants and provide a flame-retardant and their production process.

SOLUTION: The objective composite resin composition is composed of particles having particle diameter of 10-100 nm and produced by crushing a porous inorganic material supporting an additive selected from metals, metal salts and inorganic compounds and a resin for dispersing the particles. The porous inorganic material is composed of silicon oxide or aluminum oxide.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-152030
(P2001-152030A)

(43) 公開日 平成13年6月5日 (2001.6.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20	C E S B 4 J 0 0 2
	C F D		C F D B
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	
3/34		3/34	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-340396	(71) 出願人	599016431 学校法人 芝浦工業大学 東京都港区芝浦3丁目9番14号
(22) 出願日	平成11年11月30日 (1999. 11. 30)	(72) 発明者	武田 邦彦 東京都品川区北品川5-5-27-905
		(72) 発明者	根本 哲也 東京都港区芝浦2-14-13 セジュール田 町706
		(72) 発明者	清水 靖久 東京都北区十条仲原3-1-3 I Gマン ション402号室
		(74) 代理人	100095913 弁理士 沼形 義彰 (外3名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 樹脂複合組成物、難燃性材料及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 樹脂複合組成物、難燃材料について、添加物、難燃剤の分散安定性を高めることにより、性能を十分に発現することができる樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法を提供する。

【解決手段】 金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が10nm~100nmの粒子と、この粒子を分散する樹脂と、からなる樹脂複合組成物。無機多孔質体は、酸化珪素又は酸化アルミニウムからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が 10 nm ～ 100 nm の粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる樹脂複合組成物。

【請求項 2】 請求項 1 記載の樹脂複合組成物において、上記無機多孔質体が、酸化珪素及び／又は酸化アルミニウムからなることを特徴とする樹脂複合組成物。

【請求項 3】 請求項 1 に関わる無機多孔質体の孔径が 10 nm ～ 100 nm で、かつ、粒径 100 nm ～ 1000 nm であり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質体を、樹脂と混練成形して無機多孔質体が粉碎され、粒径が 10 nm ～ 100 nm の粒子とし、前記添加剤が樹脂中に分散されることを特徴とする請求項 1 記載の樹脂複合組成物の製造方法。

【請求項 4】 請求項 3 記載の樹脂複合組成物の製造方法において、上記無機多孔質体は、酸化珪素の微多孔体（ヒュームドシリカ）であることを特徴とする樹脂複合組成物の製造方法。

【請求項 5】 請求項 3 記載の樹脂複合組成物の製造方法において、上記無機多孔質体は、シリカゾルとアルカリ金属ハロゲン化物と被置換剤とを水溶液中で分散、溶解、乾燥させ焼成したシリカ焼成体を、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤の水溶液に浸漬して、アルカリ金属ハロゲン化物を除去するとともに、前記添加剤を被置換剤と置換して担持させたシリカ多孔質体であることを特徴とする樹脂複合組成物の製造方法。

【請求項 6】 請求項 1 記載の樹脂複合組成物において、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が 10 nm ～ 100 nm の粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる難燃材料。

【請求項 7】 孔径が 10 nm ～ 100 nm で、かつ、粒径 100 nm ～ 1000 nm であり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を、樹脂と混練成形して、粒径が 10 nm ～ 100 nm で、かつ、前記難燃剤を担持した粒子に粉碎し樹脂に分散させることを特徴とする難燃材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法であり、更に詳細には、微細な多孔質無機粒子（以下、「多孔質体」と称する。）に、金属、金属塩、無機化合物（以下、「添加

剤」と称する）をあらかじめ担持させておき、成形加工時に多孔質体が破砕されて添加剤が特定の粒径に分散した樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 樹脂に無機物等を分散させた樹脂複合組成物は従来から数多く検討され、具体的な種々の材料が知られており、各種性質や性能を有している。例えば、かかる性能の 1 つとして難燃性を挙げることができる。ここにいる難燃性とは、プラスチック等の火災に対する抵抗の度合を示す性能である。多くのプラスチックは難燃性に劣るため、反応型難燃性樹脂の使用や難燃剤の添加により向上が図られている。難燃剤としては、構成元素として、ハロゲン（塩素、臭素）及びリンが最も一般的で、その他ホウ素、窒素、アンチモン等が用いられる。

【0003】 樹脂と難燃剤（添加物）との難燃材料（樹脂複合組成物）の具体例を説明する。これらは、樹脂／難燃剤（添加物）の組合せ例である。そして、これらの難燃材料（樹脂複合組成物）では、難燃剤（添加剤）の分散安定性等に欠けるので、所望の効果が得られなかった。

【0004】 ポリスチレン（PS）に、 Sb_2O_3 と Br とを分散すると、 Sb_2O_3 と Br の相乗効果により、発熱速度を抑え、また消炎も早めることができるが、酸化反応場で燃焼を抑制するため、不完全燃焼による一酸化炭素等の毒性の有るガスを発生させる。

【0005】 ポリスチレン（PS）に、 $(BiO)_2CO_3$ と Br とを分散すると、 $(BiO)_2CO_3$ と Br との相乗効果により、初期燃焼は早くなるが、消炎を早めることができる。しかし、酸化反応場で燃焼を抑制するため、不完全燃焼による一酸化炭素等の毒性の有るガスを発生させる。

【0006】 ポリスチレン（PS）に、赤燐（Red P）を分散すると、重量減量速度の変化は得られない。しかし、着色され、そして、赤燐の添加量を増やしても、残渣増加はほとんどなく、また、機械的性質の低下が生じる。

【0007】 ポリスチレン（PS）に、有機リン系（TPP（トリフェニルホスフェート）、BBC）を分散すると、PS の構造上リンの添加によってチャーが形成されないために、残渣がない結果となる。TPP の添加量を増やしても、残渣増加はほとんどなく、TPP の添加により、機械的性質が低下する。

【0008】 ポリスチレン（PS）に、DBDPO（デカブromoジフェニルオキシサイド）と Sb_2O_3 とを分散すると、DBDPO 及び Sb_2O_3 の添加によって、気相における難燃性を示す。 Sb_2O_3 は DBDPO の働きを助けるために、DBDPO のみ添加の時より燃え難いものとなる。しかし、酸化反応場で燃焼を抑制するた

め、不完全燃焼による一酸化炭素等の毒性の有るガスを発生させる。

【0009】ポリエチレン（PE）に、リン系、ハロゲン系（Red P, TPP, DBDPO+Sb₂O₃）を分散すると、ポリエチレンは構造上リンの添加によって、チャーを形成しないために、残渣は見られない。ポリエチレンへの添加は無機物等の添加が望ましい。しかし、リン系難燃剤を添加しても、残渣増加はほとんどなく、機械的性質は低下する。ハロゲン系難燃剤の添加は、酸化反応場で燃焼を抑制するため、不完全燃焼による一酸化炭素等の毒性の有るガスを発生させる。

【0010】ポリプロピレン（PP）に、Mg（OH）₂を添加すると、熱分解温度が非常に上昇する。添加量の増加に従い残渣率も上昇する。しかし、機械的性質が低下し、平均重量が増加する。

【0011】エンブラ（エンジニアリング樹脂）について、説明する。ポリカーボネート（PC）に、Red Pを分散すると、重量減少速度が減少する。残渣率が大きく上昇する。しかし、着色し、そして、機械的性質が低下する。

【0012】ポリカーボネート（PC）に、有機リン系（TPP, BBC）を分散すると、リンの分散によって樹脂表面に炭化層を形成し、燃焼を阻害するために熱重量変化の測定を行うと残渣が見られる。しかし、機械的性質が低下する。これは、有機リン系（TPP, BBC）は可塑剤のためである。

【0013】PC/ABSアロイに、ホスファゼンを分散すると、初期の燃焼は発熱速度が大きいのが、途中で燃焼が抑制されてゆっくりと燃焼し、発熱速度が一定になり、消炎する。表面に比較的安定なチャーを生成し、酸化反応場での酸素供給又は分解反応場での分解した揮発性ガスの発生を抑制し、効果的な難燃剤であることがわかる。しかし、機械的性質が低下する。

【0014】PC/ABSアロイに、ニトリルで置換したホスファゼンを分散すると、初期の燃焼は抑制され、一時的に発熱温度が上昇して消炎する。しかし、機械的性質が低下する。

【0015】PC/ABSアロイに、縮合系リン酸エステルを分散すると、初期段階の燃焼は抑制される。全発熱量が小さく、燃焼が熱分解により抑制される。しかし、機械的性質が低下する。

【0016】ポリフェニレンエーテル（PPE）に、赤燐（Red P）を分散させると、PPE自体でもチャーを形成し燃焼を阻害するために残渣が見られるが、リンの添加以上にチャーを形成するために多くの残渣を確認できる。しかし、着色し、そして、機械的性質が低下する。

【0017】ポリフェニレンエーテル（PPE）に、有機リン系（TPP, BBC）を分散すると、有機リンの添加も赤リンの添加と同様にチャーの形成が見られるた

めに、残渣が確認できる。リン原子の量によって、チャーが形成される。しかし、機械的性質が低下する。これは、有機リン系（TPP, BBC）は可塑剤のためである。

【0018】ポリフェニレンエーテル（PPE）/PSアロイに、有機リン系（TPP, TXP（トリキシレニルフォスフェート）、CDP（クレジルフェニルホスフェート）、XDP（キシレニルジフェニルホスフェート）、RBP, BBC, BBP）を分散すると、PPEの含有量が増加するに従い燃焼時間がさらに短縮する。

有機リン化合物を混練すると、自己消炎をするようになる。接炎後に燃焼した高分子は表面が炭化することによって自己消炎する。発熱速度の傾きが無添加のものに対して小さくなり燃焼反応がゆっくりと進んでいることがうかがえる。しかし、機械的性質が低下する。これは、有機リン系（TPP, BBC）は可塑剤のためである。

【0019】ポリフェニレンエーテル（PPE）/PSアロイに、赤燐（Red P）を比率75/25分散すると、重量減少速度の変化は得られる。しかし、着色し、そして、機械的性質は低下する。

【0020】ポリブチレンテレフタレート（PBT）に、Red Pを分散すると、重量減少速度の変化は得られる。しかし、着色し、そして、機械的性質は低下する。

【0021】スーパーエンブラについて、説明する。ポリアリレート（PAR）に、Red Pを分散すると、重量減少速度が減少する。残渣率が大きく上昇する。しかし、着色し、そして、機械的性質は低下する。

【0022】
【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題を解決するものであり、樹脂複合組成物、難燃材料について、添加物、難燃剤の分散安定性を高めることにより、性能を十分に発現することができる樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法を提供することを目的とする。

【0023】
【課題を解決するための手段】すなわち、[1]本発明は、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が10nm～100nmの粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる樹脂複合組成物である。

【0024】また、[2]本発明は、[1]記載の樹脂複合組成物において、上記無機多孔質体が、酸化珪素及び/又は酸化アルミニウムからなる樹脂複合組成物である。

【0025】そして、[3]本発明は、[1]に関わる無機多孔質体の孔径が10nm～100nmで、かつ、粒径100nm～1000nmであり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した無機多孔質体を、樹脂と混練成形して無機多孔質体が粉碎

され、粒径が10nm～100nmで、前記添加剤が樹脂中に分散される〔1〕記載の樹脂複合組成物の製造方法である。

〔0026〕更に、〔4〕本発明は、〔3〕記載の樹脂複合組成物の製造方法において、上記無機多孔質体は、酸化珪素の微多孔体（ヒュームドシリカ）である樹脂複合組成物の製造方法である。

〔0027〕また、〔5〕本発明は、〔3〕記載の樹脂複合組成物の製造方法において、上記無機多孔質体は、シリカゾルとアルカリ金属ハロゲン化物と被置換剤とを水溶液中で分散、溶解、乾燥させ焼成したシリカ焼成体を、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤の水溶液に浸漬して、アルカリ金属ハロゲン化物を除去するとともに、前記添加剤を被置換剤と置換して担持させたシリカ多孔質体である樹脂複合組成物の製造方法である。

〔0028〕そして、〔6〕本発明は、〔1〕記載の樹脂複合組成物において、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が10nm～100nmの粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる難燃材料である。

〔0029〕更に、〔7〕本発明は、孔径が10nm～100nmで、かつ、粒径100nm～1000nmであり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を、樹脂と混練成形して、粒径が10nm～100nmで、かつ、前記難燃剤を担持した粒子に粉碎し樹脂に分散させる難燃材料の製造方法である。

〔0030〕

〔発明の実施の形態〕本発明の発明の実施の形態を説明する。本発明の樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法を説明する。本発明の樹脂複合組成物は、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した多孔質体を粉碎して得た、粒径が10nm～100nmの粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる。また、本発明の難燃材料は、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を粉碎して得た、粒径が10nm～100nmの粒子と、該粒子を分散する樹脂と、からなる。そして、本発明の樹脂複合組成物の製造方法は、孔径が10nm～100nmで、かつ、粒径100nm～1000nmであり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤を担持した多孔質体を、樹脂と混練成形して、粒径が10nm～100nmで、かつ、前記添加剤を担持した粒子に粉碎し樹脂に分散させることとなる。更に、本発明の難燃材料の製造方法は、孔径が10nm～100nmで、かつ、粒径100nm～1000nmであり、そして、金属、金属塩、無機化合物から選択される難燃剤を担持した無機多孔質体を、樹脂と混練成形して、粒径が10nm～100nmで、かつ、前記難燃剤を担持した粒子

に粉碎し樹脂に分散させることとなる。

〔0031〕本発明の樹脂複合組成物に使用する、金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤としては、例えば水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、ホウ酸亜鉛、錫酸亜鉛、シリコン、等の無機物、例えば鉛、パラジウム、銅、マグネシウム、鉄、アルミニウム、すず、ニッケル、コバルト、チタン、白金、金、銀、等の触媒、及び以下説明する難燃剤、等である。難燃剤としては、例えば赤燐、等のリン系難燃剤、等である。

〔0032〕なお、例えばフェニルサリシレート、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、等の有機系紫外線吸収剤、例えばフタル酸エステル、リン酸エステル、等の有機系可塑剤、例えばアデカスタブA O-20（旭電化工業、商品名）、BHA（ブチル化ヒドロキシアニソール）、等の有機系フェノール系酸化防止剤、例えばアデカスタブ2112（旭電化工業、商品名）、ジフェニルイソデシルホスフェート、フェニルジイソデシルホスフェート、等の有機系リン系酸化防止剤、例えばオレイン酸カリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ラウリン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、バルミチン酸ナトリウム、ベンゼンスルホン酸ナトリウム、等の有機系分散剤、TPP（トリフェニルフォスフェート）、BBC（ビスフェノールAビスグリシジルホスフェート）、等の有機系リン系難燃剤、例えばDBDPO（デカブロモジフェニルオキサイド）、等の有機系ハロゲン系難燃剤、をいっしょに添加することは可能である。

〔0033〕金属、金属塩、無機化合物から選択される添加剤、難燃剤を、担持した多孔質体を樹脂中に分散させることにより、例えば貴金属触媒による架橋反応を利用し難燃性を高めることができる。分散方法は、2軸押出機を用いた樹脂との混練成形中に多孔質体が破碎し、多孔質体に予め担持されていた添加剤、難燃剤を微細な状態で分散できる。多孔質体を破碎させる場合にその形状を問わず、多孔質体の内部構造による微細化が可能となる。多孔質体が完全に破碎されたとすると、予め担持されていた添加剤は10nm～100nmの範囲の粒径を有する微細粒子とすることができる。そして、金属による触媒作用を期待する場合には、例えば白金、パラジウム、イリジウム等の金属を挙げることができる。これら金属の触媒効果によって有機材料における架橋反応が誘起され、樹脂成型加工体へのより高い難燃性が期待できる。

〔0034〕本発明の樹脂複合組成物、難燃材料に使用する多孔質体としては、既存の様々な無機多孔質体を使用することが可能である。まず多孔質ガラスの例をあげると、コーニング系SiO₂（55wt%～80wt%）-B₂O₃-Na₂O、PRG系SiO₂（35wt%～55wt%）-B₂O₃-Na₂O、シラス系S

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O} - \text{GeO}_2$ 系、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{RO}$ (Rはアルカリ土類、Zn)系、希土類系、 $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{CeO}_2 \cdot 3\text{Nb}_2\text{O}_5$ 系、重金属酸化物含有多孔質ガラス、 NiO 、 CuO や V_2O_5 などの金属酸化物を $\text{Na}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系に混合し、分相させた多孔質ガラスなど、すべての多孔質ガラスを使用することができる。

【0035】また、例えば酸化珪素、酸化アルミニウム、等の無機材料を焼成した多孔質体を使用することができる。該多孔質体の寸法については、該多孔質体の形成時において孔径 $10\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 、粒径 $100\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ であることが好ましい。

【0036】また、発明者が研究している、シリカゾル (粒子直径： $10\text{nm} \sim 20\text{nm}$)と水溶性の無機塩とを用いて擬分相させた無機多孔質体である微多孔体 (ヒュームドシリカ等)も使用することが可能である。使用する孔形成剤として、水溶性の無機塩である、モリブデン酸アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム、臭化カリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化銅、硝酸カルシウム、モリブデン酸アンモニウムなどを用いた多孔体、そして、シリカゾルの代わりにアルミナゾル (粒子直径： $10\text{nm} \sim 20\text{nm}$)を用いて同様に作製した無機多孔質体も使用することができる。

【0037】さらに、数Åの微細な孔を持つゼオライト類も同様に使用することが可能である。

【0038】本発明の樹脂複合組成物、難燃材料に使用する樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、合成ゴム、等から選択される。単独あるいは2種以上を混合してもよい。熱可塑性樹脂等として好適な例を以下に示す。

【0039】熱可塑性汎用樹脂として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、エチレン酢酸ビニルコポリマー、ポリ塩化ビニル、AS、ABS、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、等を例示することができる。熱可塑性エラストマーとして、ブタジエンゴム (BR)、イソブレンゴム (IR)、スチレン/ブタジエン共重合体 (SBR)、スチレン/エチレンブチレン共重合体 (HSBR)、スチレン/イソブレン共重合体 (SIR)、等を例示することができる。熱可塑性エンジニアリング樹脂として、ポリアミド (PA)、ポリカーボネート (PC)、ポリフェニレンエーテル (PPE) (ポリフェニレンオキサイド：PPO)、等が、スーパーエンジニアリング樹脂として、ポリアリレート (PAR)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、等が、また、熱硬化性樹脂として、エポキシ樹脂 (EP)、ビニルエステル樹脂 (VE)、ポリイミド (PI)、ポリウレタン (PU)、等を例示する

ことができる。

【0040】組成割合について、説明する。無機多孔質体/樹脂 (重量)については、 $0.1\% \sim 30\%$ 、好ましくは $0.1\% \sim 20\%$ 、更に好ましくは $0.1\% \sim 10\%$ 、最も好ましくは $0.1\% \sim 5\%$ 、である。また、添加剤/無機多孔質体 (重量)については、 $1\% \sim 50\%$ 、好ましくは $10\% \sim 50\%$ 、更に好ましくは $30\% \sim 50\%$ 、最も好ましくは $40\% \sim 50\%$ である。

【0041】本発明の樹脂複合組成物、難燃材料及びこれらの製造方法について、実施例により具体的に説明する。なお、本発明は、以下に示す実施例に限定されないことは言うまでもない。

【0042】まず、参考例1を説明する。無機多孔質体の作製方法である。孔形成剤としてKBrを使用する例を説明する。まず、ビーカーに H_2O を 50cc 、シリカゾル (商品名：スノーテックス30)を 11g 、孔形成剤としてKBrを 10g 、被置換剤として酸化マグネシウム、シリカゾルのゲル化防止のために硝酸をpH 4.0程度となるよう順に加え、攪拌する。次に、シャーレに攪拌した試料を移し、ホットプレートで $100^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ で乾燥する。乾燥した試料を粉碎し、 $70 \sim 300$ メッシュの粒度に分級を行う。そして、分級後の試料を焼成皿にのせ、全自動開閉式管状炉 (ISUZU製E KRO-23)にて、 $600^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ で2時間焼成する。昇温過程を以下に示す。まず、焼成された試料を 80°C 熱水中で湯洗する。KBrは水溶性であるので溶解し、 SiO_2 骨格の多孔質材のみが残る。湯洗が終了したものを真空乾燥させたものを最終的な試料とした。本参考例で得られたシリカ系多孔質体は、空孔直径が 60nm 程度と小さく、シリカ骨格も細いものとなった。

【0043】次に、参考例2を説明する。無機多孔質体への添加物の担持方法である。シリカ多孔質体は、シリカのほかに酸化マグネシウムを混合させている。酸化マグネシウムが混合されたシリカを水溶液中に入れると、混合された酸化マグネシウムは水酸化マグネシウムとなり、そこで、水溶液中にイオン化傾向がマグネシウムよりも低い、例えば水酸化バラジウムのような塩を水中に入れると、マグネシウムとバラジウムがイオン交換され、バラジウムのような貴金属が無機多孔質体の表面から内部に担持される。このようにして、金属触媒等の添加物を担持した無機多孔質体を得ることができる。

【0044】実施例1を説明する。参考例の方法によって得られる添加物 (白金：Pt)を担持したシリカ多孔質体とポリカーボネート (ジェネラルエレクトリック社製レキサン121)とをブレンダーにて混合し、小型2軸押出機 (東洋精機 (株)製ラボプラストミル)を用いて、シリンダー温度 250°C 、ノズル温度 280°C 、樹脂圧力 $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 、吐出時間 $0.5\text{kg}/\text{min}$ で混練成形を実施した。得られた樹脂複合組成物中

の添加剤の粒径、及び該樹脂複合組成物の難燃性を表1に示す。

【0045】実施例2を説明する。参考例の方法によって得られる添加物（パラジウム：Pd）を担持したシリカ多孔質体とポリプロピレン（日本ポリケム社製：ノバテックMG3）とをブレンダーにて混合し、小型2軸押出機（東洋精機（株）製ラボプラストミル）を用いて、シリンダー温度220℃、ノズル温度230℃、樹脂圧力35kg/cm²、吐出時間0.5kg/min.で*

	樹脂	多孔質体	添加剤	同添加量 (wt%)	粒径nm (*1)	難燃性 (*2)
実施例1	PC	シリカ	Pt	0.1	10	◎
実施例2	PP	シリカ	Pd	1.0	10	○
比較例	PP	不使用	Pd	1.0	500	×

（*1）混練成形後の分散粒径測定は、FIB（Focused Ion Beam）加工法にて樹脂複合材料の切削面の観察を行った。FIBの仕様として、イオン源はガリウム液体イオン源を用い、加速電圧10～30kV、像分解能10nm以下、最大電流密度15A/cm²以上にて実施した。

（*2）難燃性の特性において、「◎」は優、「○」は良、「×」は不可、を示す。

【0047】実施例1、2においては、樹脂と多孔質体とを混練成形していく過程で、2軸押出機の剪断による圧力と樹脂との圧縮力で多孔質体が破碎し粉々になる。粉碎しながら分散させると、分散する無機多孔質体に金属触媒等の添加物を担持させているので、結果として金属触媒等の添加物を樹脂中に分散することができる。そ※

*混練成形を実施した。得られた樹脂複合組成物中の添加剤の粒径、及び該樹脂複合組成物の難燃性を表1に示す。

【0046】比較例を説明する。実施例2におけるポリプロピレンと添加剤Pdとを使用し、多孔質体を用いずに混練し、樹脂複合組成物とした。添加量及び得られた特性等を表1に示す。

【表1】

※して、破碎する場合、構造上からわかるように柱の部位が折れて多孔質体が散在することになるので、実施例1、2で樹脂に分散された粒子は、ごく微細な粒子でも、凝集せずに散在させることができ、粒径が10nm～100nmの微細粒子とすることができる。一方、従来例のように、添加剤それ自体では混練によって粉碎されても、添加剤の粒子同士が凝集して塊状粒子を形成してしまい、得られる粒子の粒径は比較的大きくなってしまい、結果として所望の性能が発現されない。

【0048】

【発明の効果】本発明によれば、樹脂複合組成物、難燃材料について、添加物、難燃剤の分散安定性を高め、性能を十分に発現することができる樹脂複合組成物、難燃材料を得ることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード（参考）

C 0 8 K 7/24

C 0 8 K 7/24

7/26

7/26

9/02

9/02

(72)発明者 仲井 俊頭

神奈川県横浜市神奈川区松見町3-492-

1 エクレール第二妙蓮寺904

Fターム(参考) 4F070 AA06 AA07 AA08 AA13 AA15
AA18 AA27 AA28 AA46 AA47
AA50 AA52 AA53 AA54 AA55
AB09 AB10 AC06 AC07 AC15
AC22 AC23 AD03 AE01 AE07
FA03 FA12 FB06 FC06
4J002 AC021 AC031 AC061 AC081
BB031 BB061 BB121 BC031
BC061 BD041 BN151 CD001
CE001 CF011 CF061 CF071
CG001 CH061 CH091 CK021
CL001 CM041 CP032 DA057
DA077 DA087 DA097 DA107
DA117 DE077 DE127 DE146
DE147 DE187 DJ016 DK007
FA096 FD016 FD020 FD050
FD070 FD130 FD132 FD136
FD137

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.